

attach
#19

Exhibit A

成膜報告書

DATE REDACTED

御 株	フルヤ金属	御中
部課名	営業部	
御担当	上野	様

株式会社 テクノファイン
〒206 東京都稲城市東長沼 1-36-8
TEL 0423(79)1710 FAX 0423(79)1711



テーマ	P C 基板へのAg-Pd合金成膜		DATE REDACTED	F																					
基板材料	P C 基板																								
ターゲット材料	Ag-Pd, Cu, Ta, Ti, Cr, Ag																								
処理枚数	18バッチ	(6種類×3枚 計18枚)																							
成膜条件			温度	22℃																					
			湿度	48%																					
到達圧力	4×10^{-3} Pa	膜厚	各1000 Å																						
成膜圧力	7.6×10^{-1} Pa	成膜電力	備考	W																					
Ar 流量	20 sccm	成膜時間	備考																						
N ₂ 流量	— sccm	プレスバツタ	備考																						
基板加熱	— ℃	逆スバツタ	—																						
備考	*プレスバツタ時間 (各500W) Ag ---15min Ag-Pd, Ti, Ta ---7min Cu, Cr ---10min *スバツタ <table><thead><tr><th>膜組成</th><th>成膜電力 (比)</th><th>成膜時間</th></tr></thead><tbody><tr><td>Ag G</td><td>500W</td><td>46sec</td></tr><tr><td>Ag_Pd A</td><td>500W</td><td>55sec</td></tr><tr><td>Ag_Pd-3%Cu F</td><td>500W:45W</td><td>60sec</td></tr><tr><td>Ag_Pd-3%Ta B</td><td>500W:35W</td><td>60sec</td></tr><tr><td>Ag_Pd-3%Ti D</td><td>500W:215W</td><td>49sec</td></tr><tr><td>Ag_Pd-3%Cr C</td><td>500W:55W</td><td>57sec</td></tr></tbody></table>				膜組成	成膜電力 (比)	成膜時間	Ag G	500W	46sec	Ag_Pd A	500W	55sec	Ag_Pd-3%Cu F	500W:45W	60sec	Ag_Pd-3%Ta B	500W:35W	60sec	Ag_Pd-3%Ti D	500W:215W	49sec	Ag_Pd-3%Cr C	500W:55W	57sec
膜組成	成膜電力 (比)	成膜時間																							
Ag G	500W	46sec																							
Ag_Pd A	500W	55sec																							
Ag_Pd-3%Cu F	500W:45W	60sec																							
Ag_Pd-3%Ta B	500W:35W	60sec																							
Ag_Pd-3%Ti D	500W:215W	49sec																							
Ag_Pd-3%Cr C	500W:55W	57sec																							
*5インチ用シャドウマスクが間に合いませんでしたので、 代用品を用いています。				承認 DATE REDACTED																					

CONFIDENTIAL

DATE / /

F.M.C.

も面白いのではと思いますので、御参考迄に御覧頂きたいと思います。

又、この件についてご検討頂きました後に、詳細について再度御教授頂けましたら幸いです。

ご査収の程、宜しくお願い致します。

特許原案について

A：特許請求の範囲

- 1) Au, Pd, Al, Cu, Ta, Ti, Rh, Crの内の一種類、或いは複数の元素がそれぞれ0.1～10体積％添加されたAg合金スパッタリングターゲット材
- 2) 前1)項に記載したターゲット材を採用して反射膜を形成する光記録媒体
- 3) Pd組成が0.5～3体積％であるAgPd合金材料を反射膜として用いた光記録媒体、及び反射膜形成用スパッタリングターゲット材
- 4) Au, Al, Cu, Ta, Ti, Rh, Crの内の一種類、或いは複数の元素がそれぞれ0.1～3体積％添加されたPd組成が0.5～3体積％であるAgPd合金材料を反射膜として用いた光記録媒体、及び反射膜形成用スパッタリングターゲット材
- 5) 酸素、硫黄、塩素などの非金属元素に対して耐候性に富んでいるAg合金スパッタリングターゲット材

~~6) 前1)～5)項に記載Ag合金材料の製造方法~~

発明の具体的説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、光記録媒体に採用する反射膜として、波長が780nm未満の場合に反射率が90％超と安定して高く、かつAgと比較して酸素や硫黄、塩素などの非金属からの汚染に耐性の高い材料として有用な反射膜形成用Ag合金スパッタリングターゲット材、及びそれを用いた光記録媒体に関する。

(従来技術と問題点)

CD, DVDなどの光ディスク用の反射膜材料としてはAl、或いはAl合金が一般的には採用されている。MD, MOのような光磁気ディスク、或いは相変化型光ディスクなどの書き替え可能な光記録媒体においても前記材料が採用されている。

これは、それらの光記録媒体を再生する為の特定光学波長領域中で一定以上の反射率が有り、かつ熱伝導特性や媒体自体に製作される溝ピッチに対しての段差被覆性が安定している、若しくは媒体製品となった場合に空気中に含まれる非金属

が起因と検討される汚染についての耐候性に富んでいて、長期に渡っての計時変化が著しく少なく、そして反射膜を形成する為の方法として多用されているスパッタリング法において、スパッタ中のレートがAlと比較して著しく高くなる等の有用性の向上が確認されている為である。

しかしながら、Al、或いはAl合金の反射率は、例えば780nmの領域においては85%程度であり、用途に応じては決して十分に高い反射率を保有しているといは検討出来ない。

CD-RにおいてはAl系材料では十分高い反射率を得られないと言う理由により、従来はAuが反射膜材料として採用されてきた。しかしながら、Auはコストが高いと言う問題を有してしまう為に、Auの代替材料としてはAg、もしくはCuが検討、採用されている現状が有る。ただし、Agは最有望視されている材料では有るが、海水中に含まれる塩素や、大気に含まれる酸素や硫黄等の様な元素、イオンに対しては化学的に活性である為に、特殊環境での耐候性については課題が多い為に、必ずしもAuの代替として満足した特性を保有する材料とはいえない。

特開昭57-186244、特開平7-3363、特開平9-156224には特定の不純物を添加する事によりAgの耐候性が改善されるという報告が有る。それぞれ、AgCu合金（Ag>40体積%）、AgMg合金（Mg:1~10体積%）、Ag₀M（M=Sb,Pd,Pt）合金（0:10~40体積%、M:0.1~10体積%）について述べられている。しかし、これらの材料については組成範囲が広いという事と、耐候性と反射率の関係が明確ではない。特に、微量な不純物添加に対する耐候性の改善が十分とは思われなく、添加される事で得られる効果として、光記録媒体に採用される上での信頼性については明確でなく、材料としての有用性についてが不明確な点が多い。

又、スパッタリング法で容易に薄膜の形成が出来るかという点や、ターゲット材として採用に至った場合に有効なAg合金ターゲットの作成の容易さや実際に成膜する上でのAgとのプロセス中での成膜レートの差異等についての相対評価等について明確なデータもなく、不鮮明な点が多い。しかも、Mgについてはアルカリ土類金属に分類されて、この元素、或いはイオンに保有される材料物性上、大変化

学的に不安定であるという事と、塩化に対しての候性改善の要求を満たせない等の採用については検討する事が困難な要素が多い。

[発明の構成]

(問題点とそれを解決する為の手段・作用)

本発明者らは発明目的を達成すべく、Agと比較して高反射率の維持、耐候性の改善、合金とした場合の製造方法の容易さ、ターゲット使用でのスパッタリングプロセスの安定性、簡易性について鋭意検討を加えた結果、特許請求範囲に記載したPdを第一添加元素として二元素からなる合金と、その二元素からなるAgPd合金を母材として第二添加元素を添加した合金を検討して、実験・評価してみた。

Pdを選択した理由としては、まずAgが 10.491g/cm^3 でPdが 12.02g/cm^3 という、比重差が少ない事による、合金を製作する為の熔融プロセス中、及び冷却して固体化した後の添加元素Pdの合金全体に対しての遍析が抑制できるという事。或いは、製作する為の各プロセス中に金属間化合物が形成されないという事、という容易に製作する事ができるという条件を満たしているということで検討され、その他に次に記載する理由により決定した。

主材とされるAgは、前項迄にも記載した通り、硫黄と大変結合しやすい為に、大気中に長時間放置すると固体、或いは薄膜とした場合に大気にふれる界面が硫黄と激しく反応して、硫化銀(Ag_2S)となり黒色化してしまい、反射特性を消滅させてしまう。又、塩素とも激しく反応して塩化銀(AgCl)となってしまう、表面反応部が白濁化してしまい、更には塩素との反応部が成長・拡大してしまい、反射特性やAgとしての物理的性質を損なってしまう。しかし、酸素や水素に対しては比較的安定であり、特に水素に対しては大変安定である為に酸素雰囲気中での長時間放置後の酸素との結合状態や、水(H_2O)中に浸水させて放置した後に水素との結合状態を確認しても結合される事がない為に、対酸素や水素へのバリア性を目的とした感光材用の添加材料や高融点ロウ材などに大変多用されている。

逆に、Pdは高温に達しない限りは硫黄や塩素との反応に対しては耐性が有り、塩素や硫黄に対しては大変化学的に安定した元素として良く知られている。しかし、

水素をよく吸蔵して活性化するという特性が有る為に、熔融法にて板材を製作する際には、水素に対してのバリア材としてTiを微量添加させる事が多い。

上記迄に記載した事由に基づいて、Agに一定量のPdを添加してAgの粒界に均一にPdを分散侵入させる事で、合金となった場合にAgの耐水素性、耐酸素性とPdの耐塩素、耐硫黄性が相互作用されて、塩素、酸素、水素、硫黄という大気中、或いは特殊環境中で検討される非金属元素による汚染や光記録媒体に採用される際に要求される環境や雰囲気下でのAgと比較した場合の高い耐候性の向上の実現が可能になる。

これについての実験内容については次記載通りである。

「実験方法

SONY(株)ギガバイト研究所荒谷主任研究員殿の既ご提案原案書の記載内容通りとする」

実験試料の組成

Ag-Pd (Pd添加量 = 0.3体積%、1体積%、2.5体積%、5体積%)

上記仕様の実験結果により、耐候性の向上及び実現については確認できた。

又、Pdの組成に対しての耐候性についての依存も確認できたが、Agと比較した場合にはPd添加の二元合金は反射率が添加量に反比例して低化してしまう点が確認されており、添加量により780nm未満の波長領域中では1~15%程低減してしまう。しかし、添加量の少ないものについてはAl、或いはAl合金と比較すると同じ波長領域中で5~10%以上反射率は高く、Al系に対しての優位性は十分検討できるが、AgまたはAuの代替として検討した場合には、反射率についてはPdの添加量によって差は縮められるものの、若干損なわれてしまう事は回避できない。

そこで、AgにPdを添加して耐候性を向上した状態で、反射率の低下を抑制する事を検討して、第二の添加元素を加える事を検討して、実験・評価した。

ここでは、特許範囲A-4)項に記載したAu,Al,Cu,Ta,Ti,Rh,Cr等の一定以上の反射特性を有する元素を添加する事で、反射率の向上が実現できるかを前項AgPdと同

仕様の実験で評価してみた。

「実験結果」

この実験によって、Agと比較した場合に反射率が同波長領域中での測定でも、最大で2～3%程度の低下に抑制でき、更には最大要求特性である耐候性の向上については損なわずにAgと比較して向上した状態のまま維持する事が出来た。

Ag-Pd-X (X=Au, Al, Cu, Ta, Ti, Rh, Cr) 合金 (Pd:0.1～3体積%, X:0.1～3体積%) の組成については、CD-R, 光磁気, 相変化型などの各光記録媒体によって異なるものとする。

これは、反射率、耐候性以外の反射膜としての要求特性として、熱伝導率、熱膨張率、膜となった場合の残留応力、そして膜として層を形成した場合における、上下部層との界面部の接合、および密着状態、あるいは反応性などが大きく異なる為に各要求項目に応じて添加量組成を変動させなければならない為である。

AgとPd、及び第二の添加元素Xとの組成配分を決定する為に、確認事項として次に記載する項目を検討するものとした。

Agは他の金属元素と比較して最も秀でている特性としては、特定波長領域中での反射率のみならず、熱や電気の導体としても最良であり、実際に溶融してターゲットを製作する上での加工性や展延性についても最良の特性を有する。

又、熱伝導率も反射膜として置換する対象とされるAuやAl等と比較すると著しく高い為に、置換させる場合には熱伝導率を低下させなければならない程、高い値を有している。

薄膜として採用する場合に、最も容易にこうした特性を代替の対象材料と合わせる手段としては、薄膜として形成する場合の膜の厚みで調整する事が検討できるが、各光記録媒体にはそれぞれ製品としての規定の厚みが有る為に、極端に膜厚を薄くするという事は困難な為に、ある一定の厚みを薄くする他は、材料的に添加量を調整したり、添加物を熱伝導特性の低い元素を設定するなどして、AuやAl等の代替対象材料に合わせていかねばならない一面も有る。

その他には、Agはスパッタ率も金属元素の中で最も高く、プロセス中のスパッタレートも大変高い為に、各光記録媒体などの膨大な量の生産を要求される製造プロセス中では、大変優位性が高い材料と位置付けする事ができる。

この点についても、Agの有用性が高い為にこの生産性の向上に繋がるという材料物性自体も損なわないようにしなければならないという事が検討できる。

その為、添加元素やその量に依存するスパッタレートの変動を観察して、スパッタレートの低下を抑制できる添加量を確認する実験を行った。

「実験方法」

φ76.2mm×6mmという形状のAg-2体積%Pdの合金を製作して、第二の添加元素はそれぞれ同形状で純金属として製作する。

それを、それぞれスパッタ装置に設置して、母材となるAgPd合金と第二添加元素となる金属を同時に放電して、三元合金膜を形成する。

この際に、相対評価を行う為にAgとAgPd合金のみの成膜を行い、データを測定する事で、レート差などについての基準とする事にした。

成膜する膜の厚さはそれぞれ1000Åとして、RFマグネトロンスパッタ法にて成膜した。AgPd合金と併せて放電させる第二の添加元素については、特許請求の範囲と同様に最大で3体積%として統一して、スパッタリングの条件についても放電させる為に材料によって印加できる条件の異なる電力量以外についても全て統一して、可能な限り同条件で相対評価が行なえるようにした。

スパッタの条件としては、到達圧力が 4×10^{-3} 、スパッタ圧力は0.76Pa、スパッタガス及び雰囲気についてはArガスを用いたAr雰囲気として、ガスの流量は20sccmという条件にて行った。

「実験結果」

合金膜の製作用材料	成膜電力（比）	成膜時間
Ag	500W	46sec
Al	500W	152sec
Au	500W	122sec

Ag-Pd	500W	55sec
Ag-Pd-Cu	500W : 45W	60sec
Ag-Pd-Ti	500W : 215W	49sec
Ag-Pd-Ta	500W : 35W	60sec
Ag-Pd-Rh	500W : 45W	58sec
Ag-Pd-Cr	500W : 55W	57sec
Ag-Pd-Al	325W : 500W	84sec
Ag-Pd-Au	500W : 5.2W	60sec

上記の実験結果より、Agと比較すると10～50%程度成膜時間が増化してしまう事が確認されたが、代替の対象とされるAuやAlと比較すると半減、或いはそれ以上の短縮が確認されて、本特許請求範囲で検討している第二添加元素の添加量の最大値である3体積%添加しても、Agのスパッタレートの他の合金との優位点については損なわないという事と、実際に増加してしまう最大時間は確認する事が出来た。

次に、合金の製作方法の容易さと組成による依存についてを、確認する事にした。製作する形状については、前項にて行った実験で用いたものと同様に、 $\phi 76.2\text{mm} \times 6\text{mm}$ を製作するものとした。

本特許範囲で検討するAg合金を作る場合に、二種類の製造方法の検討を行った。容易に製作する方法として、Agの場合と同様の大気雰囲気中での溶解法、或いは真空中での熔融法の二点を検討した。

まず、Ag合金を熔融にて製作する場合に、母合金を製作した後に、その母合金にAgを追加で混入してAgの規定量に母合金を延ばしていく方法が最も容易と検討される為に、母合金鑄造法を検討する。

大気での熔融方法は次の通りである。

- 1) Ar雰囲気(400～600torr)中でAg-Pd-X合金をアーク溶解にて熔融混合して、母合金を製作する。

この際に、Agを絶対量として、Pdを10～15体積%、X(Cu,Ti,Ta,Rh,Cr,Al,Au)量は15～20体積%という組成にて熔融する。

2) 高周波溶解炉にてAg(全体溶解量から母合金量を差し引いた量)の溶解を行う。この際の熔融温度としては、1000～1500℃としてAgを溶かす為の坩堝としては、並型黒鉛坩堝(0.1～0.2リットル用)を使用する。

3) 完全熔融後に酸化防止材を投入して熔融中の酸素との固容を抑制・防止する。この際に用いられる酸化防止材としては、ホウ砂、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸リチウム、カーボン等を用いる。

4) 完全熔融した状態で約一時間放置後、上記1)の母合金を添加して、更に0.5～1時間熔融させる。

この際、熔融温度としては、1050～2000℃位とする。

5) アルミナ、或いはマグネシウム系タルクを内面に塗布してあるFeの鑄型に熔融物を注湯する。

Fe鑄型は引け巢防止の為に前もって電気炉などを用いて300～500℃程度に温めておく。

6) 鑄型内で冷却・凝固が終了した時点で、インゴットを鑄型から取り外して、更に常温に戻る迄空冷する。

7) インゴット最上部の押湯部を切断して除去する。

8) インゴットを圧延機にて圧延して、90×90×8.1tの板を製作する。

9) 電気炉にて熱処理400～500℃でArガス封入して1～1.5時間キープして、その後に加熱された状態の板材をプレス機にかけて常温に戻る迄放置して、そり修正を行う。

10) ワイヤ放電カット機にて製品形状にワイヤーカットする。

11) 製品全面を耐水研摩紙を用いて研摩し、表面粗度を調整する

この熔融方法は大変標準的な製法であり、母合金を製作するという方法についてもごくごく標準的な製法であり、Agに対してPd及びその他の検討する添加元素Xを添加して熔融する場合には、特異な方法を用いる事なく容易に製造が行なえ、価格的にも製法的にもAg合金を採用するメリットが多いという事が検討できる。

上記の他の標準的な製法としては、溶融材料を入れる為の坩堝を黒鉛坩堝ではなくアルミナ、或いはマグネシアなどのセラミック坩堝を用いて真空チャンバー内で溶融させる他は全て上記記載の大気溶解と全く同じである。

FAX連絡票

年月日 DATE REDACTED

SONY株式会社
ギガバイト研究所

荒谷 主任研究員 様

FAX.No. 03-5448-5634

発信者 上野 崇
e-mail:ueno@rb3.so-net.ne.jp

株式会社フルヤ金属
DMLプロジェクト

FAX.No.03-5977-3371 TEL.No.03-5977-3371

表紙を含めた枚数 17枚

拝啓 時下、益々ご清栄のこととお慶び申し上げます。
平素は格別のお引き立てを賜わり、
厚くお礼申し上げます。下記のとおりFAXを
送付させていただきますのでご検討の上ご査証ください。 敬具

毎々お世話になっております。

大変御無沙汰致しまして、誠に申し訳ございません。

さて、大変遅くなりましたが、特許に関しての原案書類をとりいそぎFAXにて送信申し上げます。

弊社として、製造プロセスとしても特許範囲に含めて添付別紙にて同信致しました「東芝」のTiターゲットの様な広域に渡る特許にしたいという声も上がった為に検討・結果が遅くなりました。

大変遅くなってしまいました件につきましては、心よりお詫び申し上げますと共に、併せて今後の申請を含めた御協力の程、宜しく願い申し上げます。

添付しました東芝さんの特許は、Tgメーカー内で大変評価の高い完成特許と言われておりまして、内容的に

Subject: Re: 反射膜のご評価について

Date: DATE REDACTED

From: Aratani <aratani@devo.crl.sony.co.jp>

Organization: Sony Corp.

To: "上野 崇" <ueno@rb3.so-net.or.jp>

株式会社 フルヤ金属

DMLプロジェクト

上野 崇 様

おはようございます。荒谷です。
いつもお世話いただき感謝しております。

> さて、先日納入致しましたAg合金膜のご評価の方はいかがでしょうか？
> もし、詳細がでていらっしゃいましたら、ぜひお伺いしたいのですが。
> とりいそぎFAXでお送りいただくか、もしくは私が直接お伺いしてお話をお伺いした
> いのですが、ご都合はいかがでしょうか？

昨日、評価結果が出ました。

	780 nm 反射率	塩化試験	塩化試験結果
Ag	94.7%	半分程度 膜欠如	5
A	91.9%	内周 一部 膜ハガレ 中周 保護膜分離	4
F	91.9%	内周 ごく一部 穴	1
B	93.4%	内周、中周 膜ハガレ	4
D	86.5%	内周 ごく一部 ハガレ	1
C	92.1%	内周 一部 膜ハガレ	2

反射率についてですが、前回は測定器の都合上 650nm という異なる波長での測定を行いました。今回は実際に問題となる波長 780 nm での測定です。Ag については妥当な値が得られましたが A 合金については従来値を大きく下回っています。

参考値(当社成膜) Ag 96.5%
A 95.2%

Ag の差は測定誤差等の要員が考えられますが、Ag と A との差、今回 2.8%、従来 1.3% については疑問が残るところです。
今回 合金 B の反射率が A よりも高くなっていますが、ひょっとして番号の付け間違いということは考えられないでしょうか？

塩化試験については保護膜の密着が強化されたため、膜の本質の評価が行なえました。結果のところコメントと数値でグレードを示しました。数値は少ない方が優秀で、1、または、2 ならば十分と思われます。従って、塩化試験結果からは合金 F、D、C が好ましいと思われます。反射率とをあわせると、総合的には F 次いで C という順序になるかと思えます。

ただ、反射率の値が多少低い場合、今回の測定結果全般がなぜ低くなったか、また、F 合金での塩化耐性を多少犠牲にして、もう少し反射率を高くできないかどうか、という 2 点を早急に調べたいと思いますが、いかがでしょうか。よろしく願いいたします。

なお、詳細についての打合わせは あるいは に
お越しいただけると幸いです。いかがでしょうか。
いつもいつも、こちら側の都合で勝手を書いて申し訳ありませんが
よろしく願いいたします。

なお、石黒様には同様の報告をファックスにて送付してあります。

ソニー (株) 開発研究所光メディア Lab.
荒谷 勝久 TEL 03-5448-5683

Subject: ディスク受け取り

Date: DATE REDACTED

From: Aratani <aratani@devo.crl.sony.co.jp>

Organization: Sony Corp.

To: ueno@rb3.so-net.or.jp

株式会社 フルヤ金属
新事業推進チーム

上野 崇 様

いつもお世話いただいております。ソニーの荒谷です。
18枚のディスクを受け取りました。
前回と同じ順序でケースに収められているのでしょうか。
あるいは異なるのでしょうか。お教え願えますか。
よろしくお願いいたします。

ソニー（株）開発研究所光メディアLab.
荒谷 勝久 TEL 03-5448-5683

Subject: Re: ディスク配置図
Date: DATE REDACTED
From: Aratani <aratani@devo.crl.sony.co.jp>
Organization: Sony Corp.
To: Takashi Ueno <ueno@rb3.so-net.or.jp>

株式会社 フルヤ金属
DMLプロジェクト
上野 崇 様

こんにちは、荒谷です。
早々のお返事ありがとうございました。
確認ですが、各種類3枚ですね。
もし、間違いがなければお返事は結構です。
測定結果がわかり次第、また、お知らせいたします。
では。

- > ディスクケース最上段より、C、D、B、F、Aで最下段が純Agとなります。
- > Fを除くと前回納入致しました合金膜のアルファベット指示No.と同じ組成です。
- > Fにつきましては、前回のEが反射率の見込みがほぼ100%無いと断定して、異なる
- > 組成を入れました。
- > ご査収のほど、宜しくお願い致します。

ソニー（株）開発研究所光メディアLab.
荒谷 勝久 TEL 03-5448-5683



発明のポイント

クレーム案

1. Au, Al, Pt, Pd, Sb, Y, Mg のうちの 1 種類、あるいは、複数の元素が、それぞれ、0.1-10 atm% 添加された Ag 合金材料を反射膜として用いた光記録媒体、および、反射膜ターゲット材料
2. Pd 組成が 0.5 - 3 atm% である AgPd 合金材料を反射膜として用いた光記録媒体、および、反射膜ターゲット材料
3. Au, Al, Pt, Sb, Y, Mg のうちの 1 種類、あるいは、複数の元素が、それぞれ、0.1-3 atm% 添加された Pd 組成が 0.5 - 3 atm% である AgPd 合金材料を反射膜として用いた光記録媒体、および、反射膜ターゲット材料

従来技術とその問題点

CD, DVD などの光ディスク用の反射膜材料としては Al、あるいは、Al 合金が一般には用いられている。MD のような光磁気ディスク、あるいは、相変化ディスクなどの書き換え可能な光記録媒体においても前記材料が用いられている。しかしながら、Al、あるいは、Al 合金の反射率は、例えば波長 780 nm においては 85% 程度であり、用途に応じてはけっして十分高い反射率とは言えない。

CD-R においては Al 系材料では十分高い反射率が得られないということから、従来は Au が反射膜材料として用いられてきた。しかしながら、Au はコストが高いという問題を有する。Au の代替材料として Ag は有望であるが、海水中の塩素、大気中の硫黄などのような元素、イオンにたいして化学的に活性であるため、特殊環境での耐候性に問題を有する。

特開昭 57-186244、特開平 7-3363、特開平 9-156224 には不純物を添加することにより銀の耐候性が改善されるという報告がある。それぞれ、AgCu 合金 (Ag>40atm%)、AgMg 合金 (Mg:1-10 atm%)、AgO+(M=Sb, Pd, Pt) 合金 (O:10-40 atm%, M:0.1-10atm%) について述べられている。しかしながらこれらの材料については組成範囲が広く、耐候性と反射率の関係が明確ではなく、特に、微量な不純物添加に対する耐候性の改善効果が十分とは思われない。また、スパッタ法で簡易に膜を形成するために有効である、銀合金ターゲットの作成容易性について明らかではない。

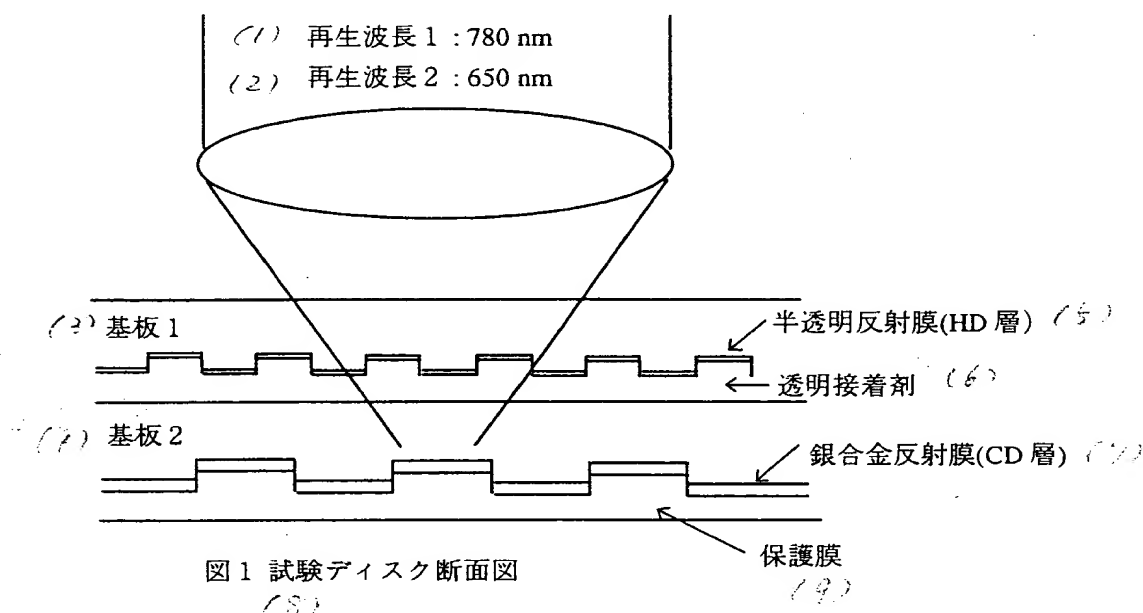
発明の具体的説明

本発明は CD, DVD のような再生専用の光記録媒体、および、CD-R、光磁気、相変化などの記録可能な光記録媒体に適用される。

実験方法

図 1 に示される、2 枚の基板が張り合わされてなる 2 つの情報層を有する再生専用光ディスクの片方の層、図中では CD 層と記述、に各種の銀合金を成膜し波長 780nm での反射率の測定、および、5 wt% NaCl 水に 4 日間ディスクを浸すという耐候性試験を行なった。な

お、成膜は通常の DC マグネトロンスパッタリング法を用い、膜厚は 50-150 nm の範囲であった。基板はポリカーボネート、保護膜はアクリル系の紫外線硬化樹脂を用いた。



上図のディスクは再生波長が 780 nm の場合には基板 2 の信号層（銀合金反射膜面：CD 層）に焦点が結ばれ、再生が行われ、再生波長が 650 nm の場合には基板 1 の信号層（半透明反射膜面：HD 層）の再生が行なえるという、波長選択性を活用した 2 層ディスクとなっている。このディスクの再生の場合、特に CD 層の再生を行なう場合には、その光路中に HD 層が設けられていることにより光量のロスが発生するため、CD 層の反射率は従来材料の Al 系では不十分なものとなる。また、このようなディスク構造では保護膜面とは反対側、すなわち基板表面側には SiH, SiC などの Si 系無機薄膜が配置されるため、基板表面側から侵入する塩素、あるいは、イオウなどの影響は多少、緩和される。

実験結果

反射率と耐候性の関係
(銀合金組成依存性)

銀合金ターゲットの作り易さについて

これらにつきましては後日、お送りさせていただきます。

発明の効果

本発明による材料を用いることにより高反射率で品質の良い再生信号を供する光記録媒体を、作成しやすい合金スパッタリングターゲットを用いて作成することが可能になる。

attach
#19

Exhibit A

REPORT ON DEPOSITION

FROM:

TECHNO FINE CO., LTD
HIGASHI NAGANUMA 1369, INAKI-SHI, TOKYO 206
TEL: 0423 (79)1710, FAX: 0423 (79) 1710
6?

TO:
FURUYA METAL CO., LTD.
BUSINESS SECTION
MR. UENO:

THEME: AgPd alloy layer deposited on PC substrate 98-045002-F
substrate material: PC substrate

target material: Ag-Pd, Cu, Ta, Ti, Cr, Ag

number of treated targets (6 kinds x 3, 18 in total)

deposition condition: temperature : 22°C

: humidity : 48%

ultimate pressure: 4×10^{-3} Pa

deposition pressure: 7.6×10^{-1} Pa

Ar flow amount: 20 sccm

N₂ flow amount: ---- sccm

temperature for heating substrate: ----- °C

film thickness: 1000 Angstrom each

deposition power: notes W

deposition time: notes

pre-sputtering: notes

inverse sputtering: -----

Notes:

*pre-sputtering time (500W each)

Ag ... 15 min Ag-Pd, Ti, Ta ... 7 min, Cu, Cr ... 10 min

*sputtering

composition of layer	deposition power (ratio)	deposition time
----------------------	--------------------------	-----------------

Ag G	500W	46 sec
------	------	--------

Ag-Pd A	500W	55 sec
---------	------	--------

Ag-Pd-3%Cu F	500W: 45W	60 sec
--------------	-----------	--------

Ag-Pd-3% Ta B	500W: 35W	60 sec
---------------	-----------	--------

Ag-Pd-3% Ti D	500W:215W	49 sec
---------------	-----------	--------

Ag-Pd-3% Cr C	500W:55W	57 sec
---------------	----------	--------

*5-inch shadow mask is not available and we have used a substitute.

Subject: Re: Evaluations on reflection films
Date: DATE REDACTED
From: Aratani <aratani@devo.crl.sony.co.jp>
Organization: Sony Corp.
To: Takashi Ueno <ueno@rb3.so-net.or.jp>
FURUYA METAL CO., LTD.
DML PROJECT
TO: MR.TAKASHI UENO,

This is an E-mail from Aratani.
Thank you for your cooperation.

>We would like to know evaluated results of Ag alloy layer we had delivered a few days ago.

> If you finished detailed evaluated results, We wish to know them. If possible, please send them to us by facsimile immediately or We would like to see you in person. What time is convenient for you?

Yesterday, we finished evaluated results of the disks as follows:

	reflectance at 780nm	chloridizing test	results of chloridizing test
Ag	94.7%	about half of film was lost	5
A	91.9%	film at inner periphery was partly stripped and protection layer at middle periphery was separated	4
F	91.9%	holes are produced on a part of inner periphery	1
B	93.4%	films at inner periphery and middle periphery were stripped	4
D	86.5%	films at inner periphery were very slightly stripped	1
C	92.1%	films at inner periphery were partly stripped	2

Reflectance was measured at different wavelength of 650 nm last time for convenience sake of a measuring instrument. This time, we have measured reflectance at wavelength of 780 nm which is a wavelength in question. We had proper values of reflectance with respect to Ag but measured reflectance with respect to A alloy are considerably lower than conventional values.

Reference values (our deposited films) Ag 96.5%

A 95.2%

Although some factors such as measuring errors are considered for a difference of Ag, it is questionable that a difference of Ag and A in this test was 2.8% and a similar difference in the prior art is 1.3%. This time, it is reported that reflectance of alloy B is higher than that of alloy A. We wonder if the above results are obtained by mistake such as erroneous

serial numbers.

With respect to the chloridizing tests, adhesion of the protection layer was increased, and hence we could evaluate the essence of the protection layers. We had shown grades on the column of results in the form of comments and numerical values. Small numerical values show excellent measured results. We consider that the numerical value 1 or 2 is satisfactory. Accordingly, having examined the chloridizing test results, we consider that alloys F, D, C are preferable. Together with reflectance, we consider that the alloy F is the best one and the alloy C is the next one from an all-round standpoint.

However, measured values of reflectance are somewhat low. Therefore, we would like to immediately check the following two points:

The reason that measured results of this test were generally lowered; and

Can we increase reflectance more at the small sacrifice of chloridizing resistance of F alloy? Please consider the above points and let us have your opinion.

We would like to see you at our office on DATE REDACTED for detailed discussions if possible. Please let us know your convenient time and date.

We had sent similar reports to Mr. Ishiguro by facsimile.

SONY CORP. DEVELOPMENT AND RESEARCH DIVISION
OPTICAL MEDIA LABORATORY
Katuhisa Aratani TEL. 03-5448-5683

Subject: Re: Receipt of Disk
Date: DATE REDACTED
From Aratani <aratani@devo.crl.sony.co.jp>
Organization: Sony Corp.
To: ueno@rb3.so-net.or.jp.
FURUYA METAL CO., LTD.
NEW BUSINESS PROMOTION TEAM
TO: MR. Takashi Ueno,

This is an E-mail answer from Aratani. We have received 18 disks.

We would like to know these disks are stored in a disk case in the same order as that of the last time or in a different order. Please let us know this.

SONY CORP. DEVELOPMENT AND RESEARCH DIVISION
OPTICAL MEDIA LABORATORY
Katuhisa Aratani TEL. 03-5448-5683

Subject: Re: Disk Layout Diagram
Date: DATE REDACTED
From Aratani <aratani@devo.crl.sony.co.jp>
Organization: Sony Corp.
To: Takashi Ueno <ueno@rb3.so-net.or.jp>
FURUYA METAL CO., LTD.
DML PROJECT
TO: MR. Takashi Ueno,

This is an E-mail answer from Aratani. Thank you for your early reply. We have received 18 disks and would like to confirm that 18 disks are 6 kinds of three disks each. If correct, you need not answer this E-mail. We let you know measured results as soon as possible.

>Disks are stored in the disk case in the sequential order of C, D, B, F, A from above and the last disk is disk of pure Ag.

>Except the disk F, all disks have the same compositions as those of alphabetical-order instruction Nos. of alloy layers we have delivered last

time.

>Concerning the disk F, we have definitely concluded the previous disk E has poor reflectance and we have made the disk F with different compositions.

>Please receive these disks and we thank you for your cooperation.

SONY CORP. DEVELOPMENT AND RESEARCH DIVISION
OPTICAL MEDIA LABORATORY
Katuhisa Aratani TEL. 03-5448-5683

THE POINTS OF THE INVENTION:
A draft for claims:

1. An optical recording medium using Ag alloy material added with 0.1 to 10 atm% of one kind of Au, Al, Pt, Pd, Sb, Y, Mg or a plurality of elements as a reflection layer and a reflection layer target material.

2. An optical recording medium using AgPd alloy material in which Pd composition is 0.5 to 3 atm% as a reflection layer and a reflection layer target material.

3. An optical recording medium using AgPd alloy material in which Pd composition added with 0.1 to 3 atm% of one kind of Au, Al, Pt, Sb, Y, Mg or a plurality of elements is 0.5 to 3 atm% as a reflection layer and a reflection layer target material.

BACKGROUND ART AND PROBLEMS ENCOUNTERED THEREWITH:

As a reflection layer material of an optical disk such as CD and DVD, there is generally used Al or Al alloy. Also in a magneto-optical disk such as MD or in a rewritable optical recording medium such as phase-change disk, there is used the above material. However, reflectance of Al

or Al alloy is approximately 85% at a wavelength of 780 nm, for example, and such reflectance is not high enough for a practical use.

In CD-R, Al material cannot provide sufficiently high reflectance, and hence Au has hitherto been used as a reflection layer material. However, there arises a problem that Au is costly. Although Ag is a promising material as substitute material of Au, Ag is chemically active to elements and ions such as chlorine in the seawater and sulfur in the air, and hence it has poor weather resistance under special circumstances.

Japanese laid-open patent application No. 57-186244, Japanese laid-open patent application No. 7-3363 and Japanese laid-open patent application No. 9-156224 have reported that weather resistance of silver can be improved by addition of impurity. These reports have described AgCu alloy (Ag > 40 atm%), AgMg Alloy (Mg: 1 to 10 atm%), AgO + (M = Sb, Pd, Pt) alloy (O: 10 to 40 atm%, M: 0.1 to 10 atm%). These materials, however, are wide in composition range, and a relationship between weather resistance and reflectance is not definite. In particular, it seems that weather resistance has not been improved sufficiently by adding a very small amount of impurities. Furthermore, it is not clear that it is easy to produce silver alloy target which is effective in easily making layers by sputtering.

DEFINITE DESCRIPTION OF THE INVENTION:

The present invention is applied to a preformatted optical recording medium such as CD and DVD and a rewritable optical

recording medium such as CD-R, magneto-optical disk and phase-change disk.

METHOD OF EXPERIMENT:

Various kinds of silver alloys were deposited on a single layer, shown as CD layer, of a preformatted optical disk having two information layers formed by bonding two substrates. Then, reflectance was measured at a wavelength of 780 nm and a weathering test was effected on resultant disks under the condition that disks were immersed into NaCl solution of 5 weight % four days. Silver alloys were deposited by ordinary DC magnetron sputtering and film thickness fell in a range of 50 to 150 nm. A substrate was made of polycarbonate, and a protection film was made of acrylic ultraviolet curing resin.

- (1): Reproducing wavelength 1: 780 nm
- (2): Reproducing wavelength 2: 650 nm
- (3): Substrate 1
- (4): Substrate 2
- (5): Semitransparent reflection layer (HD layer)
- (6): Transparent adhesives
- (7): Silver alloy reflection layer (CD layer)
- (8): FIG. 1 cross-sectional view of test disk
- (9): Protection layer

The disk shown in the above drawing is a two-layer disk using wavelength selection such that when a reproducing wavelength was 780

nm, an optical beam was focused on the signal layer (silver alloy reflection layer surface: CD layer) of the substrate 2 and the signal layer was reproduced and when a reproducing wavelength was 650 nm, the signal layer (semitransparent reflection layer surface: HD layer) of the substrate 1 was reproduced. When this disk is reproduced, in particular, the CD layer is reproduced, since the HD layer is provided in the optical path and a loss of light amount occurs, reflectance of CD layer becomes unsatisfactory in the conventional material of Al. Furthermore, according to the above disk structure, since Si inorganic thin layer such as SiH and SiC is disposed on the opposite side of the protection layer surface, i.e., on the substrate surface side, influences exerted by chlorine or ions penetrated from the substrate surface side can be alleviated a little.

EXPERIMENTAL RESULTS:

A relationship between reflectance and weather resistance:

(silver alloy composition dependency)

Silver alloy targets are easy to made:

We will forward these experimental results to you later on.

EFFECTS OF THE INVENTION:

With the materials according to the present invention, it becomes possible to make an optical recording medium with high reflectance and which can provide a reproduced signal of excellent quality by using alloy sputtering targets which are easy to make.